

VÝVIN OXIDU UHELNATÉHO PŘI SKLADOVÁNÍ HNĚDÉHO UHLÍ

Buryan Petr

VŠCHT Praha, Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: buryanp@vscht.cz

Z měření nízkoteplotní oxidační aktivity sledovaných vzorků vyplývá, že se z hnědého uhlí Bilina při skladování samovolně uvolňuje vlivem kyslíku ze vzduchu oxid uhelnatý. Zvýšení teploty uhlí z 50 na 80, resp. na 100 °C vedlo ke zvýšení koncentrace oxidu uhelnatého z cca 400 na 1000 a 1600 ppm u uhlí prachového a z cca 500 na 1500 a 2000 ppm u uhlí kusového. Maximum vývinu oxidu uhelnatého ve všech sledovaných případech bylo prokázáno vždy okolo hodiny od počátku zvýšení teploty. Navazující pokles koncentrací CO při dlouhodobém záhřevu odpovídal průměrně cca 100 ppm za týden. Hmotnost transformovaného uhlíku z uhlí do plynného CO během sledovaného modelového záhřevu se pohybovala cca od 100 do 500 g/t uhlí.

Klíčová slova: oxid uhelnatý, hnědé uhlí, samovznícení

Došlo 13. 1. 2017, přijato 9. 3. 2017

1. Úvod

Cílem výzkumu bylo stanovení množství uvolňujícího se oxidu uhelnatého při uskladňování hnědého uhlí v zásobníku fluidního kotle, kde vzhledem k technologickému uspořádání dochází vedle nežádoucích náleptů na jeho stěnách spojených se zvýšením teploty k uvolňování nežádoucího toxického oxidu při oxidaci uhlé hmoty vzduchem. Protože při skladování uhlí za sledovaných technologických podmínek dochází k současnému skladování surového, kusového uhlí a odprašků odsávaných z procesu jeho mletí, byla dlouhodobá měření provedena při teplotních hladinách, které by mohly nastat v zásobníku v důsledku procesů doprovázejících samovznícení hnědého uhlí.

2. Teoretická část

Při skladování hnědouhelných paliv a různých produktů z nich vyrobených je nezbytné provozovat různé typy skládek, v mnoha případech v ohraničených prostorách. Jejich úkolem je zajistit kontinuální provoz technologií, a to jak z pohledu kvantity, tak i kvality spalované substance. V průběhu skladování ale bohužel skladované uhlí podléhá celé škále procesů vedoucích ke vzniku toxického oxidu uhelnatého, resp. k záparům a posléze k samovznícení.

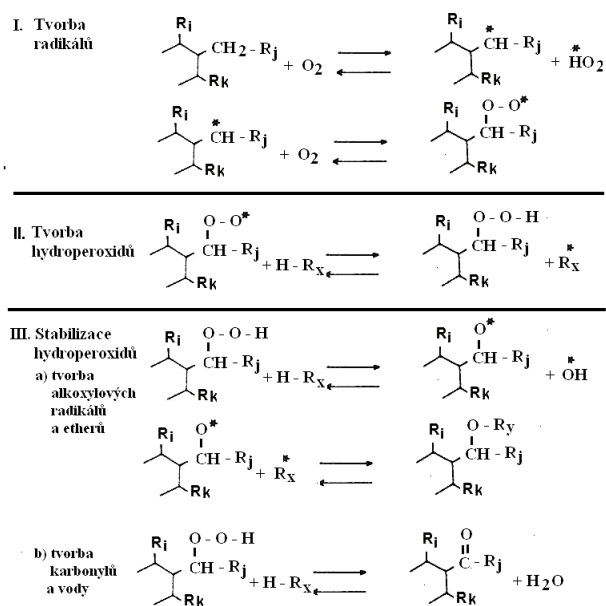
Při samovolných exotermických reakcích mezi vzdušným kyslíkem a uhlíkem uhelných makromolekul za teplot okolo 80 °C vzniká teplo cca 11 ± 2 J/ml O₂. Tato hodnota je závislá na stupni prouhelnění uhlí [1-3].

Všeobecně přijímaný mechanismus oxidace uhlí vzdušným kyslíkem za nízkých teplot předpokládá, že se zde jedná o radikálovou řetězovou reakci [4-7]. Počátečním impulsem do teploty 200 °C je reakce kyslíku s alifatickou částí uhelných makromolekul, nejčastěji však s uhlíkem methylenových můstků v α -poloze [8,9] za vzniku radikálů.

Peroxidové radikály se následně přetvářejí na radikály hydroperoxidové [6]. Tyto se stabilizují homolytickým štěpením na radikály alkoxylové a hydroxylové s následnou terminací alkoxylových radikálů za vzniku

etherů. Naproti tomu Joseph s Mahajanem [9] a Beier [10] předpokládají, že stabilizace hydroperoxidových radikálů nastává prostřednictvím tvorby karbonylových sloučenin a vody.

Zjednodušené schéma účasti diskutovaných strukturních parametrů uhlí v reakcích zahrnuje obrázek 1.



Obr. 1 Nízkoteplotní oxidace uhlí
Fig. 1 Low-temperature oxidation of coal

Jedním ze strukturních faktorů uhlí uplatňujících se při vývoji oxidu uhelnatého při jeho skládování je jeho fragmentace. V řadě prací byla zveřejněna data týkající se rychlosti oxidace na zrnitosti uhlí [1, 2, 11, 12]. Obecně je závislost rychlosti oxidace uhlí na velikosti jeho částic vyjadřována vztahem:

$$v_{ox} \sim d^{-k} \quad (1)$$

kde: v_{ox} .. rychlost oxidace, d .. průměr částic, k .. exponent kvantifikující míru závislosti oxidační rychlosti na

velikosti částic uhlí, jenž odpovídá směrnici přímky (v souřadnicích $\log(v)$ vs. $\log(d)$).

Palmer a kol. [12], tak Carpenter a Sergeant [13] uvádějí, že konstanta k je rovna 0,33, tzn. že rychlost oxidace je nepřímo úměrná třetí odmocnině průměru sledovaných uhelných zrn. Naproti tomu [2,13, 14] ve svých sděleních uvádějí, že rychlost oxidace na velikosti částic nezávisí, tzn. že hodnota exponentu k ve vztahu (1) je nulová. Taktéž Taraba [7] konstatuje, že hodnota k při nízkoteplotní oxidaci hnědého uhlí se blíží nule. Současně uvádí, že u černého uhlí je tato závislost výrazná, protože transport kyslíku do uhelných zrn probíhá zejména prostřednictvím makropórů.

Poznatky o vlivu vlhkosti uhlí na jeho rychlost oxidace se různí. Nordon a spol. [15] dospěli k závěru, že s rostoucím obsahem rychlost oxidace stoupá. Naproti tomu Sarančuk [16] uvádí, že klesá. Kuchta a spol. [17] ve svém sdělení uvádějí, že se nemění. Chenk a Stott [18] naproti tomu zjistili, že je spojen s extrémem.

Taraba [19] po vyhodnocení jak literárních, tak experimentálních dat dospěl k závěrům, že při oxidaci hnědého uhlí a oxidačně retardovaného uhlí se uvolňuje více tepla, je-li toto uhlí vlhké, ale pouze do tzv. hydro-skopického nebo kritického obsahu vlhkosti.

Z uvedených faktů tedy vyplývá, že při posuzování vlivu vlhkosti na oxidační schopnost uhlí je nezbytné zohlednit jak typ uhlí, tak šíři oblasti vlhkosti.

Vedle oxidačního mechanismu vedoucího k identifikaci oxidu uhelnatého v ovzduší zásobního uhlí zde byl prokázán i vliv mechanismu neoxidačního, jakým je rozduřování uhlí [20,21]. Při mletí uhlí nastává totiž mechanicky aktivovaný rozklad makromolekulárních látek, zejména jejich částí obsahujících karbonylové skupiny, za vzniku CO. Vznikající oxid uhelnatý se ve významné míře adsorbuje na povrchu rozemletého uhlí. Adsorbovaný CO se poté uvolňuje z povrchu uhlí ve skladovacích prostorách, kde je mleté uhlí následně deponováno.

3. 3. Experimentální část

3.1. Pokusná aparatura

Vzorek hnědého uhlí byl umístěn v křemenném reaktoru o průměru 5 cm s křemennou fritou tak, aby bylo možné prosávat vzduch v celém jeho průřezu, a přitom nenastával jeho únos. Reaktor (s výškou uhelné vrstvy cca 40 cm) po uzavření byl umístěn do elektricky vyhřívané pece.

Vzduch, kontinuálně prosávaný vrstvou uhlí (směr proudění zdola-nahoru), byl veden přes chladničku okružního plynu, kde se oddělovala kontinuálně kondenzačně voda do analyzátoru CO. Jeho průtok činil 2,4 l/hod, což v reálných podmínkách elektrárenských zásobníků při navážce 500 g uhlí odpovídá objemu odsávané vzdušiny cca 5 m³/hod.

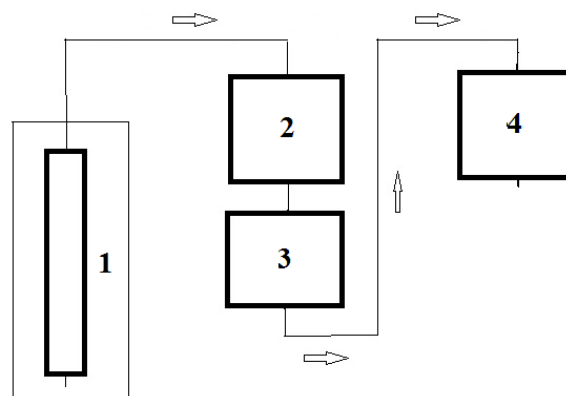
Měření obsahu CO v prosávaném vzduchu bylo zajištěno analyzátozem Hartman & Braun (Advantage Optima), který byl vybaven infračervenými detektory. Před vstupem analyzovaného plynu do analyzátoru

procházel plyn přes chladicí zařízení Advances SCC (ABB Automation). Kalibrace přístroje se prováděla standardním plynem s CO.

Průtok plynu měřenou vrstvou uhlí byl zajišťován čerpadlem v analyzátoru s předřazeným redukčním ventilem Oxymat 5M (Siemens). Objem prošlého plynu se měřil vodním plynoměrem.

Analyzátor a průtokoměr průběžně zaznamenávaly data k dalšímu zpracování prostřednictvím PC. Vedle závislosti koncentrací na čase byl matematicky vyhodnocen i celkový objem vznikajícího CO.

Schéma sestavené modelové aparatury respektující odsávání zásobníku uhlí v hnědouhelné elektrárně je uvedeno na obrázku 2.



Obr. 2 Modelová aparatura

1 – vyhřívaná pec s reaktorem s uhlím, 2 – chladnička, 3 – analyzátor CO, 4 – plynoměr

Fig. 2 Model equipment

1 - heated furnace reactor with coal, 2 - fridge, 3 - CO analyzer, 4 - gas-meter

3.2. Postup měření

Vzorek neupraveného uhlí (o hmotnosti cca 0,5 kg u prachového uhlí a 0,8 kg u kusového uhlí) byl nasypan do křemenného reaktoru (vnitřní průměr cca 5 cm) s odtahem v horní části a s otvorem pro přívod vzduchu v dolní části. Následně se reaktor propláchl dusíkem k zamezení nežádoucích reakcí během ohřívání na počáteční pracovní teplotu. To trvalo cca 1 hodinu. Po ustálení teplot se připojily analyzátozem a nastavil se průtok vzduchu - 2,4 l/hod. Poté nastalo nejprve při teplotě 50 °C cca 150 hodinové modelové měření. Po ukončení první etapy následovalo zvýšení teploty na 80 °C a sledování koncentrace CO opět po dobu 150 hod. v odsávaném plynu. V následující třetí části bylo provedeno shodné měření po zvýšení teploty na 100 °C. Po uplynutí cca 150 hodin byl zastaven průtok nosného plynu a měření bylo ukončeno.

Po ukončení měření byla data z analyzátozem i plynoměru zkonvertována a přenesena do počítače. Výstupem jejich zpracování jsou grafy, které jsou prezentovány v další části.

3.3. Vzorková základna

Modelová měření byla provedena se dvěma vzorky hnědého uhlí Bílina. Vzorek hnědouhelného prachu byl z odprášení mlýnu - dále označený I (prachové) - a vzorek II (kusové) byl odebraný přímo ve výklopníku, tzn., že reprezentoval uhelnou matici průběžně ukládanou do zásobníků. Základní charakteristika obou sledovaných vzorků je uvedena v tabulce 1, jejich granulometrie v tabulce 2.

Tab. 1 Charakteristické parametry vzorků - [% hm.]

Tab. 1 Sample Characteristics - [wt.%]

| Vzorek č. | W _{tr} | A _d | N _d | C _d | H _d | S _d * |
|-----------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|
| Prachové | 22,78 | 14,43 | 0,71 | 51,80 | 4,44 | 0,86 |
| Kusové | 28,27 | 15,80 | 0,72 | 49,30 | 4,27 | 0,93 |

S_d* ...spalitelná síra

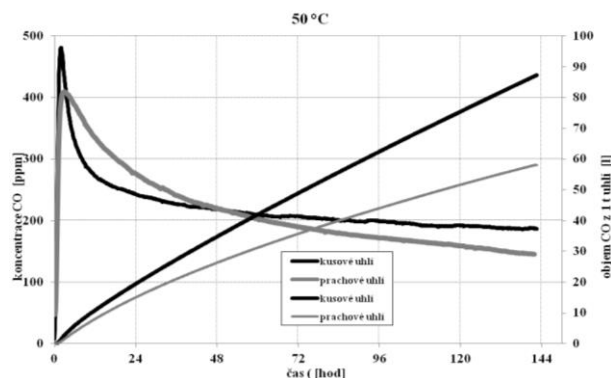
Tab. 2 Granulometrický rozbor - % hm.

Tab. 2 Particle size analysis - % wt.

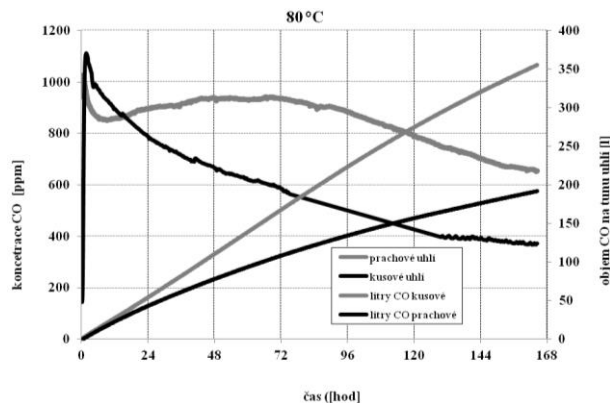
| Velikost částic [mm] | Uhlí prachové | Uhlí kusové |
|----------------------|---------------|-------------|
| > 10 | 0 | 27,56 |
| 5,0 | 0 | 20,77 |
| 3,0 | 0 | 17,18 |
| 1,25 | 0 | 13,94 |
| 0,5 | 0 | 11,76 |
| 0,07 | 91,85 | 8,68 |
| 0,04 | 7,77 | 0,11 |
| < 0,04 | 0,38 | 0 |

4. Výsledky a diskuse

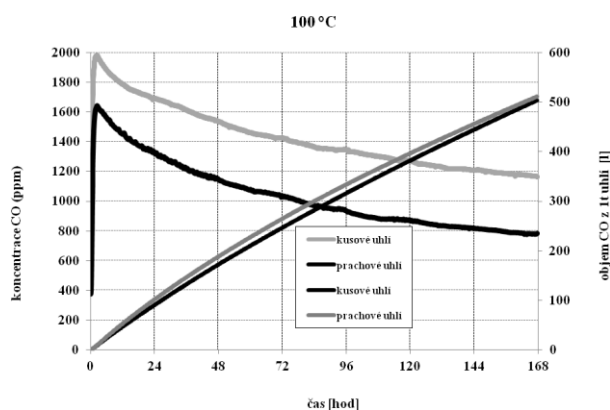
Získané výsledky dlouhodobých měření ve formě grafů jsou znázorněny na obrázcích 2 až 6.



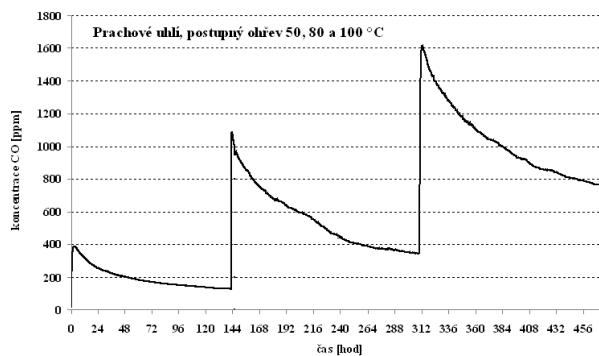
Obr. 3 Koncentrace a vývoj CO při 50 °C
Fig. 3 Concentration and evolution of CO at 50 °C



Obr. 4 Koncentrace a vývoj CO při 80 °C
Fig. 4 Concentration and evolution of CO at 80 °C

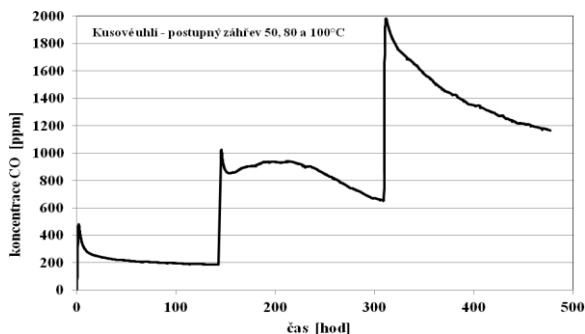


Obr. 5 Koncentrace a vývoj CO při 100 °C
Fig. 5 Concentration and evolution of CO at 100 °C



Obr. 6 Prachové uhlí - Celkový průběh vývoje CO
Fig. 6 Pulverized coal - CO development course

Z provedeného modelového měření vyplývá jednoznačně závěr, že CO vzniká ve sledovaném teplotním intervalu ve významné, a to nezanedbatelné koncentraci. Ve všech případech byly koncentrace CO poměrně vysoké a určitě znamenají nebezpečí v uzavřeném, nevětraném prostoru.



Obr. 7 Kusové uhlí – Celkový průběh vývoje CO
Fig. 7 Lump of coal - Total course of development CO

Obecně koncentrace CO v jeho maximech byla v plynu odsávaném z reaktoru vždy vyšší u uhlí kusového než u uhlí mletého. Taktéž u kusového uhlí byla v celém sledovaném časovém údobí při 100 °C koncentrace CO vyšší než u prachového. Při nižších teplotních hladinách to bylo v řadě případů opačně. Např. při 80 °C byla koncentrace CO vyšší od cca 20 hod. do konce měření – 168 hodin. Při 50 °C byla koncentrace CO vyšší u prachového uhlí od cca 2 do 49 hod.

Nejvyšší zaznamenané koncentrace CO při jednotlivých teplotních hladinách uvádí tabulka 3. Lineární extrapolaci dat tabulky 2 dle vztahu:

$$\ln(CO_{max.konc.}) = -1909,7/T + 11,993$$

pro uhlí prachové a vztahu:

$$\ln(CO_{max.konc.}) = -1848/T + 11,962$$

pro uhlí kusové pro teploty 200 až 400 °C získáme data, která jsou uvedena v tabulce 4.

Tab. 3 Maximální změřená koncentrace CO - [ppm]

Tab. 3 Maximum measured CO concentration [ppm]

| Teplota [°C] | Uhlí prachové | Uhlí kusové |
|--------------|---------------|-------------|
| 50 | 409 | 481 |
| 80 | 1027 | 1111 |
| 100 | 1644 | 1981 |

Tab. 4 Extrapolační maximální koncentrace CO [ppm]

Tab. 4 Extrapolated maximum CO concentration [ppm]

| Teplota [°C] | Uhlí prachové | Uhlí kusové |
|--------------|---------------|-------------|
| 200 | 4230 | 4537 |
| 300 | 7406 | 7943 |
| 400 | 11614 | 12088 |

Při hodnocení dat týkajících se dat uváděných v tabulkách 2 a 3 je ale potřebné mít na zřeteli, že v této teplotní oblasti se již iniciace molekulové textury uhlí týká jeho aromatických částí [22, 23].

Za podnětné je třeba považovat zjištění, že oba vzorky uhlí i po 14 denním zahřívání za kontinuálního prosávání vzduchu po zvýšení teploty z 80 na 100 °C byly schopny významně dále reagovat s prosávaným kyslíkem vzduchu tak, že koncentrace CO v okružním

plynu překročila u mletého uhlí 1600 ppm a u kusového uhlí dosáhla cca 2000 ppm.

Také celkový objem vzniklého CO byl při vyšší teplotě vždy vyšší. Taktéž zde, i po dvoutýdenním zahřívání sledovaného uhlí při 50 a 80 °C, přes které byl prosáván vzduch, po zvýšení teploty na 100 °C byl zaznamenán významný nárůst vzniklého objemu CO – cca 750 l/t kusového uhlí a cca 950 l CO/1 t prachového uhlí.

Z vyhodnocení hmotnosti transformovaného uhlíku z uhlí do plynného CO během celého sledovaného modelového záhřevu uváděného v grafických záznamech v [g/t uhlí] získáme data shrnutá do tabulky 5.

Tab. 5 Hmotnost uhlíku konvertovaného CO [g/ t uhlí]

Tab. 5 Mass of carbon converted to CO [g / t coal]

| Teplota [°C] | Uhlí prachové | Uhlí kusové |
|--------------|---------------|-------------|
| 50 | 83,5 | 49,3 |
| 80 | 276,4 | 232,5 |
| 100 | 507,9 | 400,2 |

Z hlediska provozů, kde se jedná o mnohatunové zásobníky, tato data představují jistě podnětné poznatky.

Zjištěné koncentrace oxidu uhelnatého totiž jsou výrazně vyšší, než připouští hygienické normy pro trvalý (8 hodinový) pobyt v pracovním prostředí. V současnosti platné Nařízení vlády ČR [24], resp. jeho novela [25] stanovuje pro 8 hodinovou pracovní dobu průměrnou limitní koncentraci CO (přípustný expoziční limit PEL) 30 mg/m³ (26 ppm) a nejvyšší přípustnou koncentraci NPK-P (nepřekročitelnou hodnotu, stanovenou jako průměr z měření nejvýše za 10 minut) 150 mg/m³ (131 ppm).

5. Závěr

Z měření oxidační aktivity vzorků uhlí Bílina, a to jak z uhelného prachu, tak z kusového uhlí Bílina vyplývá, že se z nich samovolně uvolňuje vlivem kyslíku ze vzduchu v nezanedbatelném množství oxid uhelnatý i za teplot do 100 °C.

Skladování obou typů uhlí Bílina v technologických objektech proto představuje riziko pro eventuální přítomnost obsluhy v blízkém okolí zásobníků, resp. přímo v zásobnících při nutných opravách či rozrušování klenby. Totéž se týká i odsávané vzdušiny z různých částí technologie, resp. zásobníků. V této souvislosti je nutné mít na zřeteli i meze výbušnosti odsávaného plynu, kde vedle hořlavých plynů může negativně působit i uhelný prach.

Jakékoliv zvýšení teploty uhlí, resp. skladovacího prostoru jistě způsobí velmi významné zvýšení vývinu oxidu uhelnatého. Maximum vývinu oxidu uhelnatého prakticky ve všech sledovaných případech bylo prokázáno vždy do cca 1 hodiny od počátku zvýšení teploty. U obou sledovaných vzorků hnědého uhlí zahřívání nejprve cca 150 hodin při 50 °C a poté cca 150 hodin na teplotu 80 °C po zvýšení teploty na 100 °C nastalo v prosávaném vzduchu významné zvýšení kon-

centrace CO. Tato dosáhla u vzorku kusového hnědého uhlí cca 2000 ppm.

S ohledem na prokázanou schopnost sledovaného hnědého uhlí k tvorbě oxidu uhelnatého při jeho styku se vzduchem je třeba zajistit při jakékoli práci v prostorách jejich uskladňování nebo manipulace s nimi dobré odvětrání a vlastní pracovní úkony provádět vždy za přítomnosti dalšího pracovníka vybaveného příslušnými pracovními pomůckami. V této souvislosti je třeba mít na zřeteli i materiály používané při opravách těchto zařízení a možné iniciace nežádoucích reakcí.

Literatura

1. Sevenster P. G. Studies on the interaction of oxygen with coal in the temperature range 0 ° to 90°C, *Fuel* **1961**, (40), 7.
2. Kaji R.; Hishinuma Y.; Nakamura Y. Low temperature oxidation of coal – a calorimetric study, *Fuel* **1987**, (66), 154.
3. Taraba B.; Dobal V.; Čáp. K.; Harašta M.V. Differentiation of thermal effects during low temperature oxidation of coal, *Fuel* **1988**, (67), 758.
4. Clemens A. H.; Mathenson T. W.; Rogers D. E. Low temperature oxidation studie of coal oxidation, *Fuel* **1991**, (70), 215.
5. Rhods C. A.; Sentfles J. T.; Coleman M. M.; Davis A.; Painter P. Further studies of coal oxidation, *Fuel* **1983**, (62), 1387.
6. Liotta R.; Brons G.; Isaacs J. Oxidative weathering of Illinois No. 6 coal, *Fuel* **1983**, (62), 781.
7. Taraba B. Nízkoteplotní oxidace a samovzněcování uhelné hmoty, OU v Ostravě, 2003, ISBN 80-7042-832-5, str. 17.
8. Mazumdar B. K.; Banerjee A.; Nandi H. C. Spontaneous combustion of coal - an approach to the problem, *Fuel Science Technology* **1984**, (2), 93.
9. Joseph J. T.; Mahajan O. P. Effect of oxidative weathering on aliphatic structure of coal, ACS, Division of Fuel Chemistry, Preprint **1989**, (34), 931.
10. Bier E. Formation and transformation of carbon monoxide when storing organic substances, especially reacted (oxidized) coal, International Conference of Coal Science, Newcastle. 16. - 19. 9. 1993, str. 223 – 228.
11. Karsner G. G.; Perlmutter D. D. Reaction regimes in coal oxidation, *AIChE Journal* **1981**, (27) 920.
12. Palmer A. D.; Cheng M.; Goulet J. C.; Furimsky E. Relation between particle size and properties of some bituminous coals, *Fuel* **1990**, (69), 183.
13. Carpenter D. L.; Sergeant G.D. The inicial stages of the oxidation of coal with molecular oxygen III – Effect of particle size on rate of oxygen consumption, *Fuel* **1966**, (45), 311.
14. Langhoff V. J.; Peters W. Zur gravimetrischen bestimmung der O₂ – afnahme von steinkohlen bei raumtemperatur, *Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie* **1964**, (17), 900.
15. Nordon P.; Zoung B.C.; Bainbridge N.W The rate of oxidation of char and coal in relation to their tendency of self/heat, *Fuel* **1979**, (58), 443.
16. Sarančuk V.I. a kol. Okislenike i samovozplamenie tverdogo topliva, ND Kijev, 1994, ISBN: 92-9029-181-8.
17. Kuchta J. M.; Rowe V.R.; Burgess D.S. Spontaneous Combustion Studies of U.S.Coals, BuMines R.I. 9079, 1987.
18. Chen X. D.; Stott J.B. The effect of moisture content on the oxidation rate of coal during near-equilibrium drying and petting at 50 °C, *Fuel* **1993**, (72), 787.
19. Taraba B. Nízkoteplotní oxidace a samovzněcování uhelné hmoty, OU v Ostravě, 2003, ISBN 80-7042-832-5, str. 28.
20. Taraba B. Desintegration of coal as non-oxidative source of carbon monoxide, *The Mining Engineer* **1994**, (154), 55.
21. Taraba B. Mechanical decarbonylation of coal, *Fuel* **1994**, (73), 1679.
22. Rausa R.; Calemma V.; Ghelli S.; Girardi E. Study low temperature coal oxidation by 13C CP/MAS nmr, *Fuel* **1989**, (68), 1168.
23. Calmma V.; Iwanski P.; Rausa R.; Girarde E. Changes in coal structure accompanying the formation of regenerated humic acids during air oxidation, *Fuel* **1994**, (73), 700.
24. Nařízení vlády č.178/2001 Sb. kterým se stanoví podmínky ochrany zaměstnanců při práci.
25. Nařízení vlády č. 523/2002 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 178/2001 Sb., kterým se stanovují podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci.

Summary

Buryan Petr

Department of Gaseous and Solid Fuels and Air Protection, University of Chemicals Technology Prague, Technická 5, Praha 6, 166 28

Evolution of carbon monoxide during storage of lignite

The aim was to determine the quantity of the released carbon monoxide during storage of Bílina lignite in storage bunker of fluidized bed boiler, where due to technological arrangement occurs, aside unwanted sticking to the walls associated with the temperature increase in the release of unwanted toxic carbon during the oxidation of lignite with air. Because the storage of coal under controlled technological conditions occur simultaneously storing raw, pieces lignite and dust sucked from the grinding process, the long-term measurements taken for pulverized and pieces of lignite. The tempera-

ture increase of coal from 50 to 80, respectively at 100 °C led to an increase in the concentration of carbon monoxide from about 400 to 1000 and 1600 ppm for pulverized lignite and from about 500 to 1500 and 2000 ppm for pieces of lignite. Maximum production of carbon monoxide in all observed cases was shown always approximately an hour after the start of temperature increase. Continuing decline of CO concentrations in the long-term warming corresponded to an average of about 100 ppm per week. Weight of transformed carbon from the lignite to CO gas during the whole model warming ranged from about 100 to 500 g/t of lignite.